

A8

TiCN-BASE CERMET AND ITS MANUFACTURE

Patent number: JP2093036
Publication date: 1990-04-03
Inventor: TATENO NORIAKI; others: 01
Applicant: KYOCERA CORP
Classification:
- **international:** C22C29/02; B22F3/10; C22C1/05; C22C29/16
- **european:**
Application number: JP19880243623 19880927
Priority number(s):

Abstract of JP2093036

PURPOSE: To obtain the title cermet having excellent flank wear resistance and crater wear resistance by subjecting a formed body constituted of hard phase components contg. Ti carbide, etc., and carbide of group VI elements in a periodic table and bonding phase components consisting essentially of ferrous metals to treatment under prescribed conditions.

CONSTITUTION: A formed body constituted of, by weight, 70 to 90% hard phase components contg. 50 to 80% Ti in the conversion into carbide, nitride or carbon nitride and 10 to 40% group VI elements in a periodic table such as Mo in the conversion into carbide as well as having 0.4 to 0.6 range of atomic ratio expressed by (N/N+C) and 10 to 30% bonding phase components consisting essentially of ferrous metals is prepd. The formed body is set into a vacuum furnace and is thereafter heated; when the temp. arrives at the liquid phase-appearing one or above of the above iron metals and before the arrival at the sintering maximum one thereof, a nitrogen gas of ≥ 70 Torr pressure is introduced into the furnace; after the furnace temp. arrives at the maximum sintering one, the formed body is held for prescribed time, is instantly returned to vacuum and is sintered. In this way, a layer having extremely high hardness is formed on the surface, by which the cermet having extremely excellent wear resistance of the surface can be obtd.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-93036

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

序内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)4月3日

C 22 C 29/02
B 22 F 3/10
C 22 C 1/05
29/16

H
G

8825-4K
7511-4K
7619-4K
8825-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 TiCN基サーメットおよびその製法

⑯ 特 願 昭63-243623

⑰ 出 願 昭63(1988)9月27日

⑱ 発 明 者 建 野 範 昭 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

⑲ 発 明 者 小 西 裕 久 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

⑳ 出 願 人 京セラ株式会社 京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

明 細 書

1. 発明の名称

TiCN基サーメットおよびその製法

2. 特許請求の範囲

(1) Ti を炭化物、窒化物、あるいは炭窒化物換算で50乃至80重量%、周期律表第Ⅵa族元素を炭化物換算で10乃至40重量%の割合で含有するとともに、(窒素/炭素+窒素)で表わされる原子比が0.4乃至0.6の範囲にある硬質相成分70乃至90重量%と、鉄族金属を主成分とする結合相成分10乃至30重量%とから成るTiCN基サーメットにおいて、表面から50μmの間にビッカース硬度2000以上の部分が存在することを特徴とするTiCN基サーメット。

(2) Ti を炭化物、窒化物、あるいは炭窒化物換算で50乃至80重量%、周期律表第Ⅵa族元素を炭化物換算で10乃至40重量%の割合で含有するとともに、(窒素/炭素+窒素)で表わされる原子比が0.4乃至0.6の範囲にある硬質相成分70乃至90重量%と、鉄族金属を主成分とする結合相成分10乃至

30重量%とから成る成形体を真空炉内に設置後昇温し、前記鉄族金属による液相出現温度以上、焼結最高温度到達前に炉内に70 Torr以上の圧力の窒素ガスを導入し、焼結最高温度到達後、炉内を真空に戻して焼成することを特徴とするTiCN基サーメット焼結体の製法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は耐摩耗性、韧性に優れ、且つ焼肌面が良好で特に銹鉄用切削工具として有用なTiCN基サーメットの改良に関する。

(従来技術)

従来から、切削用焼結体としてはWC-Coを主成分とする超硬合金が主として用いられていたが、最近ではTiの炭化物、窒化物、炭窒化物を主成分とするサーメット焼結体が用いられている。

このようなサーメット系焼結体としては、TiCを主成分とし、鉄族金属を結合相とし、さらに周期律表第Ⅳa、Ⅴa、Ⅵa族金属の炭化物、窒化物、炭窒化物を硬質相成分として加えたTiC基サーメ

特開平2-93036(2)

ットが主成分であった。しかし乍らこのようなTiC基サーメット焼結体では耐熱性、強靱性に劣ることから、上記組成にさらにTiN等の窒化物、炭素化合物を含有させることが提案された。これは、TiN自体が靱性に富むことにより、焼結体に靱性を付与するとともに、熱伝導率が高いことにより、耐熱衝撃性、耐熱塑性変形性を向上させようとするものである。

一方、元来、サーメットは製法上表面に金属が浸み出すとともにその直下に硬質な層が存在し、切削性能上欠損を起し易いという欠点を有している。

そこで、従来よりTiNを含有するTiC基サーメットに対し、さらに各種の改良がなされている。例えば特公昭59-14534号では液相出現温度以下で窒素を炉内に導入し、焼結体表面に靱性に富む炭化層を形成させることが、また、特公昭59-17176号ではCO還元雰囲気中で焼成することにより、特定の硬度を有する硬質層を形成させることが、さらに、特公昭60-34618号によれば焼成後の降溫時に

CO雰囲気と成すことにより表面内部とも均一な機械特性を有するサーメットを得ることが提案されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし乍ら、鋼鉄用切削工具として高速切削加工時の耐摩耗性の知見からは特公昭59-14534号および特公昭60-34618号の記載の切削工具では表面硬度が低いために、性能上不十分である。一方、特公昭59-17176号には表面に硬質層を形成させる方法が開示されているもののその表面硬度はせいぜいビッカース硬度(Hv)で1800kg/mm²までしか達成されておらず、それ以上の硬度を有する硬質層を形成させる際には、硬質形成成分中にMo、CおよびWを多量に含有させなければ達成されないが、このようにMo、C、Wを多量に含む塑性では実質上、切削工具としての他の特性を劣化させる結果となってしまう。

よって、従来では、他の特性を劣化させることなく、耐摩耗性に優れた鋼鉄用切削工具は開発されていないのが現状であった。

〔発明の目的〕

本発明は上記問題点を解決することを主たる目的とするもので具体的には、耐フランク摩耗性、耐クレーク摩耗性に優れた特に鋼鉄の切削工具用のTiCN基サーメットを提供するにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者は上記問題点に対し研究を重ねた結果、Tiを炭化物、窒化物、あるいは炭窒化物換算で50乃至80重量%、周期律表第Ⅵa族元素を炭化物換算で10乃至40重量%の割合で含有するとともに、(窒素/炭素+窒素)で表わされる原子比が0.4乃至0.6の範囲にある硬質相成分70乃至90重量%と、鉄族金属を主成分とする結合相成分10乃至30重量%の特定成分から成る成形体を真空炉内で焼成するに際し、昇温過程で前記鉄族金属による液相出現温度以上、焼結最高温度到達前に炉内に70 Torr以上の圧力の窒素ガスを導入し、最高焼結温度到達後に真空中に戻すことにより、焼結体の表面部にビッカース硬度(Hv)2000以上の部分が形成され、これを鋼鉄の切削工具として用いた場合、優

れた耐フランク摩耗性と耐クレーク摩耗性が達成されることを知見した。

以下、本発明を詳述する。

本発明のTiCN基サーメットは硬質相成分として、Tiを炭化物、窒化物あるいは炭窒化物換算で50乃至80重量%、特に55乃至65重量%とW、Mo等の周期律表Ⅵa族元素を炭化物換算で10乃至40重量%、特に15乃至30重量%とを含有する。

このような硬質相成分において、Tiの量が50重量%を下回ると耐摩耗性が低下し、80重量%を超えると焼結性が低下し好ましくない。また、第Ⅵa族元素は粒成長抑制、結合相とのぬれ性を向上させる効果を有するが、10重量%を下回ると上記効果が得られず、硬質相が粗大化し、硬度、強度が低下する。また、40重量%を超えるとγ相等の不健全相が生じると共に焼結が困難となる。

また、硬質相成分としては上記の他、耐クレーク摩耗性向上を目的としてFe、Nbを、さらに耐塑性変形性向上を目的としてZr、V、Hf等を窒化物、炭化物、炭窒化物換算で5乃至40重量%の割合で

特開平2-93036 (3)

含むことも可能であるが、40重量%を超えると耐磨耗性劣化、ポア、ボイドの発生が著しく増加する傾向にあり好ましくない。

一方、結合相はFe, Co, Ni等の鉄族金属を主体として成るもので、一部、硬質相形成成分が含まれる場合もある。

焼結体全体として硬質相成分は70乃至90重量%、結合相成分は10〜30重量%の割合から成る。

本発明における組成上の特徴は、硬質相成分中において(窒素/炭素+窒素)で表わされる原子比が0.4乃至0.6、特に0.4〜0.5の範囲に設定される点にある。即ち、この原子比が0.4を下回ると靱性、耐摩耗性の向上が望めず、本発明の目的が達成されず、0.6を超えると焼結体中にポア、ボイドが発生し、工具としての信頼性が低下する。

さらに、本発明のサーマットは第1図に示すように表面から50μmまでの表層部にビッカース硬度が2000以上の高硬度な部分が存在するものである。このような硬質部が存在することによってサーマットの耐磨耗性を大きく向上させることがで

きる。

通常、表面に高硬質層が存在する場合、靱性低下により、カケ、割れ等が発生し易くなるが、本発明によれば、前述した特定の組成、特に窒素を多量に含むことによって、靱性が付与され、カケ、割れ等の発生のない優れた焼結体となる。

本発明のサーマットはこのような構成により、窒素を多量に含むことによる靱性、耐摩耗性、耐熱性の向上効果を長期に亘り維持することができ、しかも表面に高硬度な層が存在することから、鉄切削工具としての長寿命化、高靱性を図ることが可能となる。しかも焼結後の焼結体に対し研磨工程等を行うことなく、製品化することも可能となる。

本発明のTiCN系サーマットの製造方法によれば、組成としてTiを炭化物、窒化物あるいは炭窒化物換算で50乃至80重量%、周期律表第Ⅵa族元素を炭化物換算で10乃至40重量%の割合で含有するとともに(窒素/炭素+窒素)で表わされる原子比が0.4乃至0.6の範囲内にある硬質相成分70乃至

90重量%と、結合相成分10乃至30重量%とから成る成形体を作成する。

具体的には原料粉末としてTiC, TiN, TiCN等を、また第Ⅵa族系としてはVC, Nb₂C, MoC等を、あるいはこれらの複合炭化物、複合炭窒化物を用い、上記の組成となるように調合した後、公知の成形手段、例えばプレス成形、押出し成形、紡込み成形、射出成形、冷間静水圧成形等で成形する。

この時、前述したようにTa, Nb, Zr, V, W等の炭化物、窒化物、炭窒化物等を組合わせて用いることも当然可能である。なお、Ti系としてはTiCを用いると焼結性が低下し、部分的粒成長を起こす場合があるため、Ti(CN)あるいはTi(CN)とTiNとの組合せがより好ましい。

得られた成形体は真空炉内に設置され、焼成に移される。

焼成は、1400〜1700℃の焼成温度で行われるが本発明によれば、焼成は、まず0.5Torr以下の真空炉内で加熱し、所定の時期に70Torr以上、特に100〜200Torrの圧力の窒素ガスを導入する。

この窒素ガスの導入は、昇温過程において、鉄族金属の液相出現温度以上で、特に対理論密度比が初期の成形体より5%程度以上緻密化した段階で導入する。即ち、液相出現温度以上で成形体の表面には液相により液膜が形成される。この液膜形成後に窒素ガスを導入することにより、成形体中に存在する空隙に窒素ガスがトラップされ、残留するのを防止するとともに、成形体中に含まれるTiN等の窒化物の熱分解による窒素ガスの発生を抑制し、結果的に焼結体中にポア、ボイドが残留するのを防止することができる。

しかし、窒素ガスの導入の時期が焼結最高温度到達後、特に対理論密度比90%を超えた付近では、実質上、窒化物の分解抑制効果は得られず、焼結体表面に荒れが生じる。

窒素ガスは炉内の温度が最高焼結温度に達した後、所定の時間保持後、ただちに真空に戻して焼成を続ける。

これは、最高焼結温度到達後にさらに圧力を上げると、焼結体表面部に粗粒で金属をほとんど含

特開平2-93036 (4)

有しない、脆い窒化層が生成され、焼肌面の荒れを生じるとともに、表面部の靱性を著しく低下させてしまう。

なお、導入される窒素ガス圧力は、窒化物の熱分解を十分に抑制し得る圧力であることが必要であるが、この窒素ガス圧力は焼結体表面部に形成される改質層の硬度に大きく影響する。これは、窒素ガス導入後、成形体内部と炉内雰囲気との間に圧力が生じている。そこへ、急激に真空に戻すと成形体表面付近の結合金属が内部に移動し、表面層付近は内部に対し、結合相量が減少することにより、硬度が高くなる。それと同時に組織上、表面付近の結晶が球状化すること、および第Ⅵa族元素が多量に含まれることにより靱性が向上するものと考えられる。

本発明によれば、ビッカース硬度2000以上の改質層を形成させるためには窒素ガス圧力を70torr以上に設定することが必要であることを確認した。

以下、本発明を次の例で説明する。

〔実施例〕

摩耗試験条件

| | |
|------|-----------|
| 被削材 | PC25 |
| 切削速度 | 150m/min |
| 切り込み | 2 mm |
| 送り | 0.3mm/rev |
| 切削時間 | 10分間 |

(以下余白)

原料粉末として平均粒径1 ~1.5 μm のTi(CN), TiN, TiC, WC, Mo₂C, NbC, NbN, VC, Ni, Co を用い、第1表の組成に調合後、球動ミルで粉砕を行い、バインダーを添加したものをTH64332 チップ形状にプレス成形し、300℃で脱バインダー後、第1表の仕様で焼成を行った。なお、第1表における焼成条件において窒素ガスは導入後、焼結最高温度には5分間保持し、ただちに真空に戻した。

得られた焼結体に対し、硬質相の炭素、窒素を定量分析し、(N/C+N) 原子比を求めた。また、焼肌面に対し、最大表面粗さ(R_{max})を調べた。

なお、各試料について試料を約20°の角度で研磨し、該研磨面に対し垂直方向でビッカース硬度を表面からの距離(深さ)を変えて測定し、その硬度分布を見た。

また、各試料に対し、下記条件で耐摩耗試験を行い、フランク摩耗量(mm)、クレータ摩耗量(mm)を測定した。

(以下余白)

特開平2-93036 (5)

表 1

| 試料 | 組 成 (重量%) | | | | | | | | | N ₂ ガス導入時期 (注1) | 焼結最高 温度T ₂ (℃) | N ₂ 圧 (Torr) | N/C/N |
|-----|-----------|--------------|----|-----|--------------|--------------|----|----|----|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------|-------|
| | Ti (CN) | TiN (TiC) | WC | MoC | NbC (NbN) | TaC (TaH) | VC | Ni | Co | | | | |
| 1 | 50 | TiN 8 | 8 | 10 | — | TaC 12 | — | 8 | 6 | T ₁ ~T ₂ | 1500 | 100 | 0.5 |
| 2 | 50 | — | 12 | 10 | NbN 8 | — | 2 | 16 | — | — | 1500 | 150 | 0.5 |
| 3 | 58 | — | 12 | 8 | NbC 6 | — | 2 | 7 | 7 | — | 1500 | 150 | 0.45 |
| 4 | 55 | TiN 3 | 10 | 6 | — | TaH 10 | 1 | 10 | 5 | — | 1550 | 200 | 0.5 |
| 5 | 55 | — | 10 | 10 | — | TaH 10 | 1 | 11 | — | — | 1550 | 100 | 0.5 |
| 6 | 45 | — | 17 | 5 | NbN 6 | — | 1 | 14 | — | — | 1550 | 150 | 0.55 |
| 7* | 50 | — | 8 | 10 | — | TaC 12 | — | 6 | 6 | — | 1200 | 20 | 0.5 |
| 8* | 40 | TiC 12 | 15 | 7 | — | TaC 10 | 2 | 10 | 4 | — | 1500 | 100 | 0.3 |
| 9* | 27 | TiN 29 | 12 | 6 | — | TaH 12 | — | 6 | 6 | — | 1500 | 190 | 0.7 |
| 10* | 52 | — | 12 | 8 | NbN 6 | TaH 6 | 2 | 7 | 7 | — | 1500 | 50 | 0.45 |
| 11* | 50 | TiN 8 | 8 | 10 | — | TaC 12 | — | 6 | 6 | 真空焼成 | 1500 | — | 0.5 |
| 12* | 52 | — | 12 | 8 | NbN 8 | TaH 6 | 2 | 7 | 7 | T ₁ 到達前 | 1500 | 100 | 0.45 |
| 13* | 50 | TiN 8 | 8 | 10 | — | TaC 12 | — | 6 | 6 | T ₂ 到達後 | 1500 | 100 | 0.50 |

注 1) T₁: 液相出現温度 T₂: 焼結最高温度

表 2

| 試料 | 最大歩 面粗さ (Rmax) (μ) | 表面~50μm 深さにおける 最高ビッカース 硬度(Hv) | 耐摩耗試験 | |
|----|-----------------------------|--|---------------------|--------------------|
| | | | フランク 磨耗量 (mm) | クレナ 磨耗量 (mm) |
| 1 | 1.5 | 2350 | 0.20 | 0.02 |
| 2 | 2.0 | 2200 | 0.25 | 0.08 |
| 3 | 2.0 | 2400 | 0.18 | 0.03 |
| 4 | 2.0 | 2300 | 0.25 | 0.03 |
| 5 | 1.5 | 2200 | 0.21 | 0.02 |
| 6 | 2.0 | 2300 | 0.22 | 0.02 |
| 7 | 2.0 | 1750 | 0.56 | 0.15 |
| 8 | 4.5 | 1650 | 0.60 | 0.13 |
| 9 | 2.0 | — | — | — |
| 10 | 2.0 | 1800 | 0.53 | 0.14 |
| 11 | 10.0 | 1700 | 0.60 | 0.15 |
| 12 | 1.5 | — | — | — |
| 13 | 3.0 | 1800 | 0.65 | 0.14 |

なお、第1表中、試料№2,4,7についてはその表面から1mmまでの硬度分布を示した。

第1表の結果から明らかなようにN/C/N比が0.4を下回る№8の試料は焼結体表面に粗れが生じており、耐摩耗性も悪い。逆に比が0.6を超える№9の試料では良好な焼結体が得られず、耐摩耗性も悪い。逆に比が0.6を超える№9の試料では良好な焼結体が得られず、耐摩耗テストができなかった。また、導入するN₂圧が70Torrを下回る№7,10の試料はいずれもビッカース硬度2000が達成されず、耐摩耗試験の結果も悪かった。

さらに、N₂ガス導入時期が液相出現温度T₁より低い№12では良好な焼結体が得られず、また焼結最高温度T₂到達後では、表面の荒れが生じた。

これに対し、本発明品№1~6はいずれも2000以上のビッカース硬度を有する部分が形成され、焼鉄切削に対し、優れた耐摩耗性を示した。

(発明の効果)

以上、詳述した通り、本発明のサマレットは窒素は所定量含有するとともに、表面部にビッカ

特開平2-93036 (6)

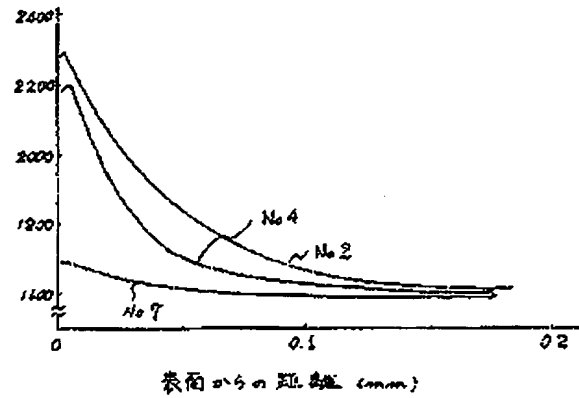
ース硬度2000以上の高硬度の層が形成されることから、表面の耐摩耗性に極めて優れたものであり、特に鋳鉄用の切削工具として優れた切削特性を示し、工具としての長寿命化を達成することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図はサーメット焼結体の表面から^{0.2}mmまでの硬度分布を示す図であり、No.4は本発明品、No.7は比較品を示す。

特許出願人 京セラ株式会社

第1図



特開平2-93036

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第4区分

【発行日】平成8年(1996)12月10日

【公開番号】特開平2-93036

【公開日】平成2年(1990)4月3日

【年通号数】公開特許公報2-931

【出願番号】特願昭63-243623

【国際特許分類第6版】

C22C 29/02

B22F 3/10

C22C 1/05

29/04

29/16

【F I】

C22C 29/02 Z 7217-4K

1/05 G 7412-4K

29/04 Z 7217-4K

29/16 Z 7217-4K

B22F 3/10 H 7412-4K

手続補正書(自発)

平成8年4月8日

特許庁長官 麻生 渡 殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第243623号

2. 発明の名称

T1CN基サーメットおよびその製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

名称 (663) 京セラ株式会社

代表者 伊藤 謙 介

4. 補正命令の日付

自 発



5. 補正の対象

(1) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第2頁第19行目に「V a .」とあるのを「N a .」と補正する。

(2) 明細書第15頁第1表の試料No. 3の組成のN1の欄に「18」とあるのを「15」と補正する。

以 上

特開平2-93036

特許庁長官 清 川 祐 二 殿



平成7年9月26日

特許庁長官 清 川 祐 二 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許開第243623号

2. 発明の名称

TICM基サーメットおよびその製造

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都山手区東野北井ノ上町5番地の22

名称 (661) 京セラ株式会社

代表者 伊藤 雅 介

4. 補正命令の日付

平成6年6月10日（発送日）

5. 補正の対象

平成5年9月8日付提出の手続補正書の「補正の内容」の欄

6. 補正の内容

(1) 平成5年9月8日付提出の手続補正書の第2頁第4～5行目に『(2) 明細書第15頁第1段の註料No.2の組成のCの欄に「16」とあるのを「15」と補正する。』とあるのを、『(2) 明細書第15頁第1段の註料No.2の組成のNの欄に「18」とあるのを「15」と補正する。』と訂正する。

以上